



① 日本国特許庁

公開特許公報

特 許 願 (特許法第34条第1項の
(規定による特許出願) (1)

昭和 49 年 1 月 28 日

特許庁長官 斎藤 英 雄

1. 発明の名称 塩化ビニル系樹脂組成物
2. 特許請求の範囲に記載された発明の数
3. 発 名 者 広島県安芸市西築3丁目1 小島 登雄
井 手 文 雄 (ほか 3 名)
4. 特許出願人 〒104 東京都中央区京橋2丁目8番地
電話 (272) 4321 (大代表)

(603) 三菱レイヨン株式会社

取締役 金 澤 三 郎

5. 代 理 人 〒104 東京都中央区京橋2丁目8番地
三菱レイヨン株式会社内
(6949) 外原 士 吉 沢 敏 夫

6. 添付書類の目録

- | | | |
|-----------|----|-------|
| (1) 明 細 書 | 1通 | 万 大 査 |
| (2) 図 面 | 1通 | |
| (3) 願書副本 | 1通 | |
| (4) 委任状 | 1通 | |

明 細 書

1. 発明の名称

塩化ビニル系樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

- 1 (1) ポリ塩化ビニルもしくは少くとも50%
(重量比、以下同様)以上の塩化ビニルと
これと共重合可能な単量体とから得られた
共重合体またはこれらの混合物99.1~70
部(重量比、以下同様)と

- (2) (A) 90~85%のメチルメタクリレート(A)、
10~15%のアクリル酸エステル(B)、お
よび0~10%の(A)(B)と共重合可能な単
量体(C)とから得られた共重合体99~51%
と (B) 90~100%のメチルメタクリ
レートと0~10%の(A)と共重合可能な単
量体とから得られた共重合体1~99%と
からなり、(A)成分の重合系に(B)の単量体成
分を添加して重合するか、もしくは(B)成分
の重合系に(A)の単量体成分を添加して重合

① 特開昭 50-123761

② 公開日 昭50.(1975) 9.29

③ 特願昭 49-11625

④ 出願日 昭49.(1974) 1.28

審査請求 未請求 (全13頁)

庁内整理番号

6843 48
6692 48
6692 48

⑤ 日本分類

250C/21.83
250C/42.18/
250A294

⑥ Int. Cl²

C08L 27/06
C08L 33/12

して得た共重合体に対して0.1~5%の少
なくとも一種のアニオン性界面活性剤を加
え、少くとも99%以上が20~3000
の分子重を有する二重合合物0.1~50部
とからなる加工性の良好な塩化ビニル系樹
脂組成物。

- 2 (1) ポリ塩化ビニルもしくは少くとも50%
以上の塩化ビニルとこれと共重合可能な単
量体と共重合体またはこれらの混合物
99.9~70部と

- (2) (A) 90~85%のメチルメタクリレート
(A)、10~15%のアクリル酸エステル(B)、
および0~10%の(A)(B)と共重合可能な単
量体(C)とから得られた共重合体99~51
%と (B) 90~100%のメチルメタクリ
レートと0~10%の共重合可能な単量体
とから得られた共重合体1~99%とから
なり、(A)および(B)両単量体成分をそれぞ
れ別個に共重合させ、ラテックス状でプレ
ンドした後、共重合体に対して0.1~5%

の少なくとも一種のアニオン性界面活性剤を加え、少くとも90%以上が30~500 μ の粒子径を有する重合体混合物の1~30部とからなる加工性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物。

よ 発明の詳細な説明

本発明は良好な加工特性を有する塩化ビニル系樹脂組成物に関し、詳しくは少くとも90%（重量比、以下同様）以上のメチルメタクリレートを含むメチルメタクリレート系成分と、メチルメタクリレート70~95%、アクリル酸エステル10~45%およびこれらと共重合可能な単量体の0~20%から得られる重合体成分の0.1~5%のアニオン性界面活性剤を加えて得られる重合体をさらに塩化ビニル系樹脂とからなる良好な加工特性を有する新規な塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

ポリ塩化ビニルは各種物理的および化学的性質に優れているために広く用いられているが、加工温度が熱分解温度に近く、成形加工領域が

性が悪いほか、ゲル化速度や深絞り等の加工特性が改善されない。

以上のものに較べるとメチルメタクリレートを主成分とする共重合体を用いた場合は（特公開40-5311、特公開40-1845）塩化ビニル樹脂組成物のゲル化速度の促進効果が大きく、また高温での引張強度が増大する結果、深絞りが可能となり真空成形、異形押出し等に優れた効果が認められ、製法分野での二次加工性が大巾に改良されるが、反則、未ゲル化物（フィッシュアイ）が発生し易く、押出しフィルム等とした場合、光沢が欠如する等成形品の品質上懸念がある。また、特に軟質の塩化ビニル樹脂に配合した場合は、耐油性を殆んど示さないために添加ポリマーは無数の未ゲル化物となつて存在しこの意味で軟質分野への適用は極めて困難である。

又、上記メチルメタクリレート系共重合体は粘着粘度が高いために、成形時にはトルクが増大し、高速成形が困難なことが大きな欠点であ

ればかりでなく、ゲル化速度が遅い等の種々の加工上の問題を有している。可塑剤の添加によつてこれらの欠点がある程度解決されることはよく知られているが、可塑剤の添加は可塑剤の揮発、過熱等の問題を生じるほか成形品の機械的性質が低下する懸念がある。一方、成形品の表面を平滑にし、長時間の成形中乾らぬ光沢を保持したりゲル化速度を速めたり、深絞りを可能にしたりという、いわゆる加工性の向上を目的として、塩化ビニル樹脂と相溶性を有する或種の共重合体を加工助剤としてブレンドすることが従来から検討されてきた。しかし、これらはいづれも重大な欠点を有している。即ち、メチルメタクリレートとスチレンとの共重合体を用いる方法（特公開33-4140）は、これに添加した塩化ビニル樹脂組成物の粘着粘度の低下がごく微かであり、成形品の表面を平滑にする効果が少ない。スチレンとアクリロニトリルとの共重合体（特公開37-3345）を添加したものは塩化ビニル樹脂組成物の熱安定

る。又、メチルメタクリレート系重合体は重合体のガラス転移温度（ T_g ）が高いため、共重合体にて合成したエマルジョンを凍結して得られる粉体は1 μ 以下の微粒子が多量に生成し、極めて作業性が悪く、生産工程上、種々の困難を伴ふ。

上記欠点を補うため、懸濁重合により本共重合体を製造した場合は生成粒子が大（約100 μ ）であり、粉体取扱の上極めて有利であるが、懸濁重合によつて製造された共重合体を塩化ビニル系樹脂に配合した場合は粒子のみかけの濃度エネルギーが大きいため塩化ビニル系樹脂への分散性が悪く、ブツが多発して良好な成形物が得られない。

本発明者等は加工特性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物を得るために、加工助剤の組成や製造に関し、広範囲を検討を行った結果、少くとも90%以上のメチルメタクリレートを含む共重合体と、メチルメタクリレート70~95%、アクリル酸エステル10~45%およびこれら

と共重合可能な単量体(1)～(3)との共重合体とから得られる二成分混合物、あるいは重合体混合物(1)～(3)のアニオン性界面活性剤を加え、多くとも99.9%以上が30～3000Åの粒子径を有した混合物を用いることによつて調整のみならず軟質の塩化ビニル樹脂組成物に対しても優れた分散性を有しながら、高温成形してもトルクが増大せず、かつ、ゲル化速度が速く高温での引張り強度が大などの優れた加工特性が得られることを発見するに至つた。

即ち、本発明組成物は

(I) ポリ塩化ビニルもしくは多くとも80% (重量%)、以下同様)以上の塩化ビニルとこれと共重合可能な単量体と(2成分混合物、またはこれらの混合物)79.9～99.9% (重量%)、以下同様)と

(II) (A) 90～99.9%のメチルメタクリレート (a) 1.0～9.9%のアクリル酸エステル (b) および (c) (b) と共重合可能な単量体 (d) とから得られた重合体 (A) 99.9～99.9% と

と0～10%のこれと共重合可能な単量体とから得られた共重合体1～99.9%とからなり、該(II)および(III)単量体成分をそれぞれ別個に乳化重合後、ラテックス状でブレンドして該共重合体に対し0.1～9.9%の少なくとも一種のアニオン性界面活性剤を加え、多くとも99.9%以上が30～3000Åの粒子径を有した重合体混合物(II)0.1～99.9%とからなる加工性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物である。

本発明は塩化ビニル系樹脂本来の特性を損うことなく更に種々の加工特性を付与し、トルクの増大という本質的な問題を解決し、しかも硬質塩化ビニルのみならず軟質塩化ビニルへの分散性を改善することによつて軟質分野への加工助剤の進出を可能ならしめた点にその意義がある。

本発明の組成成分(II)の調製法は、次のように大別される。

1. メチルメタクリレートとアクリル酸エステル両者を主成分とする共重合体(II成分)を

(a) 90～99.9%のメチルメタクリレートと0～10%のこれと共重合可能な単量体とから得られた共重合体1～99.9%とからなり、

(A) 成分の重合系に(B)の単量体成分を添加して重合するか、もしくは(B)成分の重合系に(A)の単量体成分を添加して重合した後、該共重合体に対して0.1～9.9%の少なくとも一種のアニオン性界面活性剤を加え、多くとも99.9%以上が30～3000Åの粒子径を有した二成分混合物(II)0.1～99.9%とからなる加工性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物；ならびに

(I) ポリ塩化ビニルもしくは多くとも80%以上の塩化ビニルとこれと共重合可能な単量体と(2成分混合物、またはこれらの混合物)79.9～99.9%と、

(II) (A) 90～99.9%のメチルメタクリレート (a) 1.0～9.9%のアクリル酸エステル (b) および (c) (b) と共重合可能な単量体 (d) とから得られた共重合体 (A) 99.9～99.9% と

(B) 90～99.9%のメチルメタクリレート

乳化重合後、メチルメタクリレートを主成分とする単量体混合物(II成分)を添加重合するか、もしくはメチルメタクリレートを主成分とする単量体混合物(II成分)を乳化重合後、上記(A)の単量体成分を添加重合するか、もしくは、(A)成分および(B)成分の各単量体成分をそれぞれ別個に乳化重合後、ラテックス状でブレンドする。

2. 上記ラテックスの凝析反応の前、もしくは後で、該共重合体に対して0.1～9.9%のアニオン性界面活性剤を加え、つづく凝析、固化反応中で樹脂粒子の肥大化を進行させる。

即ち、本発明の特徴は、1つは、重合体自体の組成にあり、他の1つは上記組成物の凝析反応で粒子を肥大化させることにより、種々の優れた加工特性を発現させるところにある。

まづ重合体の組成について説明する。

組成成分(II)の(A)成分中、メチルメタクリレート (a) が90～99.9%でアクリル酸エステル (b) が1.0～9.9%であることは、本発明の一つの特

量であり、塩化ビニル系樹脂組成物に優れた透明性を与える為の大切な要因である。アクリル酸エステル(4)が $\frac{1}{10}$ を越えると塩化ビニル系樹脂との相溶性が低下する結果、塩化ビニル系樹脂との混合物の透明性は顕著に悪くなる。しかも、耐熱着色性が悪くなるなどの加工上の問題点をもたらす。

本発明においてメチルメタクリレート(4)を $\frac{1}{10}$ 〜 $\frac{3}{10}$ とすることは、上記からも明らかのように優れた透明性、耐熱着色性ならび分散性を得るための各要素条件である。

以上の理由から、アクリル酸エステル(4)は $\frac{1}{10}$ 以下であるが未ゲル化物の発生を完全に防ぐ為には、少なくとも(4)成分中、 $\frac{1}{10}$ 以上が必要である。このことは実施例1、2、3および4の表1、2、3および4に実証されている。

(4)成分が $\frac{1}{10}$ 〜 $\frac{3}{10}$ に対して、(5)成分であるメチルメタクリレートを主成分とする共重合体が $\frac{1}{10}$ 〜 $\frac{3}{10}$ であることも本発明の特徴の一つである。(5)成分が $\frac{1}{10}$ 以下であることが未

$\frac{1}{10}$ 以下の量で使用する。単量体(4)としては、例えば、スチレン、不飽和ニトリル、ビニルエステル、あるいはジビニルベンゼン、エチレンジグリコールジメタクリレート等の多官能性単量体；ならびにエーテルメタクリレート、エーテルヘキシルメタクリレート等のメチルメタクリレート以外のメタクリル酸エステル等が挙げられる。

(4)成分中、メチルメタクリレートが $\frac{1}{10}$ 〜 $\frac{3}{10}$ であるのは、優れた二次加工性を得るために必要なのであつて、 $\frac{1}{10}$ 未満では分散性、透明性は良好であつても、高温での伸度、ゲル化速度などの二次加工性が悪くなる。(4)成分中のメチルメタクリレートと共重合可能な単量体としては、それぞれの使用目的によつて適宜に使用される。これらの単量体としては、スチレン、不飽和ニトリル、ビニルエステルあるいはエーテルメタクリレート、エーテルヘキシルメタクリレート等のメチルメタクリレート以外のメタクリル酸エステル、エチルアクリレート、

ゲル化物が発生し、伸度、軟質樹脂との配合に際し分散性が著しく低下する。いわゆる二次加工性を向上する目的でゲル化速度や高温での伸度を大にするために、(4)成分は少なくとも $\frac{1}{10}$ 以上が使用される。 $\frac{1}{10}$ 未満では分散性は良好でも二次加工性が劣る。かくして、(4)成分と(5)成分の相乗効果によつて分散性、透明性、および二次加工性に優れた組成物が得られるのである。これらのことは後記の表1および2に実証されている。

(4)成分中のアクリル酸エステル(4)としては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、エーテルメタクリレート、イソブチルアクリレート、エーテルヘキシルアクリレート、クロロエチルアクリレート等が挙げられ、これらは単独もしくは二種以上を組合せて用いることができる。これらの中でも、特にエチルアクリレート、エーテルメタクリレートが好ましい。

(4)成分中の(4)と共重合可能な単量体(5)は、本発明の特徴を損わないために各構成要素の $\frac{1}{10}$

エーテルヘキシルアクリレート、エーテルアクリレート等のアクリル酸エステル、更にジビニルベンゼン、エチレンジグリコールジメタクリレート等の多官能単量体である。

上記二成分混合物あるいは混合物混合物は、塩化ビニル系樹脂に配合した場合いかなる重合度にも優れた分散性を示すが、ゲル化特性、成形性等の二次加工性の観点からは、ある程度以上の重合度が有利である。例えば $\frac{1}{10}$ 〜 $\frac{3}{10}$ のクロロホルム溶液で $\frac{1}{10}$ で測定した還元粘度が、 1.2 以上が好ましい。

二段重合物ならびに重合体混合物を合成する際の乳化重合では、乳化剤は通常知られているものが使用でき、また重合開始剤としては、水溶性、油溶性およびレッドックス系の重合開始剤が用いられる。重合度は溶剤移動率、重合温度等、一般の方法にて任意に調節される。

次に異相粒子の肥大化について述べる。

上に述べた如く、ポリマー組成を定めるとともに、よつて二次加工性を中心とする種々の優れた特

性が見られる。しかしすでに述べたようにメチルメタクリレート系の重合体は、それ自体のガラス転移温度が高いため、成形条件の適正性が狭く、成形粒子が極めて小で、作業性が著しく悪い他、二次加工性の向上につながらず、成形温度の高さが、反面、成形加工時の押出しトルク増大に必ずつづくため、高圧成形などには不適であるなどの一次加工性上の大きな問題点がある。

本発明は、これらの問題点を全て解決したものである。即ち、該共重合体に対し0.1~5%の少なくとも一種のアニオン性界面活性剤を加え、凝析固化させることによつて、該粒子の肥大化反応を生じさせ、少なくとも1.5倍以上が20~500μmの粒度分布を有するような重合体を製造することによつて、上記作業性の問題はもろろんのこと押出しトルクの増大という一次加工上の問題点も解決した。

上記現象についての理論的解説は充分とはいえないが、後述加するアニオン性界面活性剤が

レンスルホン酸ナトリウムとホルムアルデヒドとの縮合物などのアニオン性界面活性剤が用いられる。

添加量はエマルジョン中の重合体に対して0.1~5%が加えられる。0.1%未満では粒子の肥大化反応が進行し難く、又トルクも増大する。5%をこえると、塩化ビニル樹脂に配合した組成物の透明性が悪化してくるので好ましくない。

上記アニオン性界面活性剤は適量の水溶液にして重合体ラテックス中に添加し、酸を含む凝固液中で凝析、固化させるが、重合体ラテックスの凝析後アニオン性界面活性剤を加え、つづいて凝固固化反応を進行させても、肥大化反応は容易に進行する。

凝固剤としては、使用するアニオン性界面活性剤の種類によつて使いわけられるが、一般に凝集性もしくは、酸、塩基用系が望ましい。

添加剤としては、上記アニオン性界面活性剤以外にカチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤等を用いることが不可能ではないが、そ

エマルジョン粒子の表層に吸着され、酸を含む凝固の過程中でくりかえされる粒子間の衝突中、液層の界面活性剤は容易に中和され、粒子間の凝集反応が進行してゆくのであろう。従つて、以下の凝集時は容易に20%以上の肥大化粒子になる。又上記粒子の表層に残存する中和されたアニオン性界面活性剤は、塩化ビニル樹脂中に配合された場合一時的な増粘剤としての働きを持つため、成形時のトルクは増大せず、かくして優れたメチルメタクリレート系の二次加工性を有しながら、一次加工性にも優れた重合体が合成される。

上記アニオン性界面活性剤としては、それぞれの目的に応じて通常知られている全てのものが使用でき、例えば脂肪酸ナトリウム、脂肪酸カリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ロジン酸ソーダ塩、フェニルポリエトキシアルキルサルフェート塩、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、リン酸アルキルエステル塩及びナフタ

れぞれ凝析反応の可否、塩化ビニル樹脂への溶性の有無等によりその効果は著しく小さい。

又、重合体に相溶し、塩化ビニル樹脂と親和性を有する他置のものが、同様の思惑で試みられる。例えば、ジメチルメタクリレート（以下DMMA）を少量に用いると粒子の肥大化が生ずるが、上記粒子は、塩化ビニル樹脂に配合すると無数のブツを発生し使用することができない。かくしてアニオン性界面活性剤が最も優れた効果を有する。

上記重合体は乾燥中に二次凝集によつてみかけ上500μm以上の粒子ができることがあるが、これはみかけ上のもので、アニオン性界面活性剤にて肥大化されたものとは本質的に異なるが、ヘンツェルミキサー等で容易に粉砕され、かくして少なくとも95%以上が20~500μmの粒度を有する共重合体が見られる。

次に塩化ビニル樹脂(1)と(2)成分および(3)成分からなる重合体組成物(4)との混合方法は一般に行われている方法に従つて行うことができ、

制限されない。得られた塩化ビニル系樹脂組成物は安定剤、滑剤、耐熱酸化剤、可塑剤、着色剤、充實剤、発泡剤等を加え、もしくは加えずに成形に使用できる。

以下実施例について、本発明を詳細に説明する。

実施例

攪拌機および温度冷却器つち反応器に、重量水200部、ジアルキルスルホ酸エステルアルソーダ塩1.5部、過硫酸アンモニウム0.5部ならびにメチルメタクリレート70部、エチルアクリレート30部、モノオクチルメルカプタンの0.05部とを仕込み、容器内を窒素にて置換したのち、攪拌下、反応容器を45℃に昇温し、4時間加熱攪拌して反応を完結させた（この組成要素の(4)成分に相当）。その後メチルメタクリレート9部とブチルメタクリレート1部との混合物（この組成要素の(4)成分に相当）を30分間で連続添加し、添加後、更に1時間30分加熱攪拌後、冷却する。更に生成ラテックス中

は300〜150μ=14%、150〜100μ=8%、100〜50μ=14%、50〜20μ=14%、20μ以下が5%で概ねて分布が多かった。更に試料(4)の合成手順にちつて10部のメチルメタクリレート、30部のエチルアクリレートを重合後、60部のメチルメタクリレートと40部のブチルメタクリレートとを添加重合したものを比較例(4)とした。更に、30部のメチルメタクリレートと20部のエチルアクリレートを重合後、20部のメチルメタクリレートと40部のブチルメタクリレートとの混合物（(4)成分としてはメチルメタクリレート80部とブチルメタクリレート20部の割合となる）を添加重合して比較例(4)とし、また、同様にして30部のメチルメタクリレートと20部のエチルアクリレートを重合後、20部のメチルメタクリレートと40部のブチルメタクリレートとの混合物（(4)成分としてはメチルメタクリレート40部とブチルメタクリレート60部の割合となる）を添加重合して比較例(4)とした。更に通常の乳

の重合体に対して、(4)のオレイン酸カリウムを加え、10分間攪拌したのも硫酸と塩化アルミニウムを用いて塩析し、押濾、水洗、乾燥して試料(4)を得た。同様の手順にて試料(4)、(5)を合成した。但し試料(5)は30部のメチルメタクリレートと20部のエチルアクリレートとを乳化重合後、この重合系に30部のメチルメタクリレートと30部のブチルメタクリレートの混合物を添加して重合したものであり、また、試料(4)は30部のメチルメタクリレートと30部のエチルアクリレートとを乳化重合後、40部のメチルメタクリレートと40部のブチルメタクリレートの混合物を添加重合させたものである。

発明例(4)の粒度分布を測定したところ、300〜150μ=14.1%、150〜100μ=8.3%、100〜50μ=11.8%、50〜20μ=13.5%、20μ以下=0.4%であり、発明例(4)にもほぼ同様の範囲にあつた。又、3%のオレイン酸カリウムを添加しない以外は、試料(4)と全く同一の方法にて比較例(4)を合成した。粒度

化重合の方法にて30部のメチルメタクリレートと70部のエチルアクリレートとの共重合体（比較例(4)）、40部のメチルメタクリレートと30部のエチルアクリレートとの共重合体（比較例(4)）ならびにポリメチルメタクリレート（比較例(4)）を合成した。上記試料を、0.1g/100mlクロロホルム溶液中で55℃にて測定した還元粘度はいずれも3.0〜4.0の間であつた。

上記試料の各3部をポリ塩化ビニル（平均重合度、715）100部、ジブチル錳マレート1.5部、ブチルメタクリレート1.0部および滑剤0.7部と共にヘンシェルミキサーにて混合し、内温130℃にてブレンダーを終了し、以下の試験に供した。又、軟質配合としては、ポリ塩化ビニル（平均重合度1100）100部、ジオクチルフオレート20部、エボキ系安定剤4部、滑剤0.5部に上記試料4部を入れ、ヘンシェルミキサーにて105〜110℃で溶解しブレンダーを終了した。

以上の塩化ビニル樹脂組成物を用いて加工性を検討した結果を表1に示した。

以下参照

表1 (A)成分の割合が異なる組成物の例

試料番号	二段重合物の組成 (A)成分の割合				加工特性						
	米10	米3	米2	米1	米0	米1	米2	米3	米4	米5	米10
(1)	70	20	7	1	1.5	A	>40	1.1	0.3	0.0	A
(2)	50	30	28	2	3.4	A	>40	1.0	0.3	0.1	A
(3)	25	30	41	4	3.4	A	40	2.3	0.3	0.0	A
(4)	0	30	28	2	3.3	A	>40	1.4	0.3	0.3	A
(5)	10	20	47	3	3.4	0	30	3.8	0.3	—	B
(6)	50	30	34	6	3.4	A	60	1.9	1.0	—	A
(7)	30	20	21	9	3.5	A	60	2.9	1.2	—	A
(8)	30	10	0	0	3.3	A	30	40.1	3.3	—	A
(9)	70	30	0	0	3.8	A	55	15.8	1.0	1	A
(10)	0	0	100	0	3.3	D	>40	8.0	0.13	—	D

米10 メチルメタクリレート

米3 エチルアクリレート

米2 ブチルメタクリレート

米4 $0=0.109/100=0.109$ クロロホルム中の粘度(25℃)

米5 エーダイシートを厚さ0.3mmのシートを作成(押出温度 $0_1=120$ 、 $0_2=160$ 、 $0_3=180$ 、 $0_4=190$ 、ダイス=110℃)し、未ゲル化物の数を肉眼判定した。Aがなし、Dが無数にある場合、Bはその中間点とする。

米6 上記エーダイシートを 2×3 cmに切り、アルミ製の皿で固定後、15℃に調整したゲル化剤の中に入れ、熱着色の開始時間を測定した。

米7 上記エーダイシートを15℃にて加圧プレスして厚さ0.5mmのプレス板を作成し、0.15 エーダイに準じて曲率を測定した。曲率が小さい程、透明性に優れている。

米8 フラベンダーブラスターコーダーを用いて、機械

り温度170℃、回転数30rpm、充填量40g、予熱5分の条件下で混練り抵抗が最大値を示す時の時間(分)を測定した。時間が短い程ゲル化が早く加工が容易であることを示す。

米9 米8と同一条件にて示すトルクの最大値を測定トルクの小さい組成形時の押出しトルクが小。

米10 1インチロールを用い、150X/550の条件にて10分間混練後、得られたローナシートを165℃X/10分の条件で加圧成形し、得られたプレス板中の未ゲル化物を肉眼判定した。Aが分散性の良いもの、Dは未ゲル化物が多量認められるもので、B、Cはその中間点である。

この結果より、本発明例は、(A)成分中のエチルアクリレートが優位量である比較例(4)あるいは(5)成分中のメチルメタクリレート含量が10%未満である比較例(6)、(7)あるいは一段重合物(比較例、(8)(9)(10))に較べて分散性、透明性、熱着色性ならびゲル化特性のいずれにおいても優れることが明らかである。又、比較例(4)より、本発明例の粘度特性に対するオレイン酸カリウ

Aの効果およびトルクの減少への効果が明らかである。

実施例 2

実施例1と同様の反応容器を用い、無水メタクリレート 30.0部、ブチルメタクリレート 30.0部、過硫酸アンモニウム 0.2部、ならびにメチルメタクリレート 8.0部、ユーブチルアクリレート 2.0部、ユーオクチルメルカプタン 0.01部とを仕込み室温下において4時間攪拌し、重合を完結させた(Ⅱ成分)。同様の条件下で2.5部のメチルメタクリレートと5部のエチルアクリレートとの共重合体を合成した(Ⅲ成分)。

上記(Ⅱ成分)のフタフタスの7.0部と(Ⅲ成分)のラテックス3.0部とをラテックス状で混合後、4部のスチアリン酸ソーダを加え、塩化アルミニウムおよび硫酸を用いて凝縮し試料(Ⅱ)を調製した。従つて、最終生成物(Ⅱ)はメチルメタクリレート 28.5部とユーブチルアクリレート 1.5部の(Ⅱ成分)とメチルメタクリレート 28.5部とエ

レート 28.5部とユーブチルアクリレート 1.5部の(Ⅱ成分)とメチルメタクリレート 28.5部とエチルアクリレート 1.5部の(Ⅲ成分)とからなる比較例(Ⅱ)を、更に、3.0部のメチルメタクリレートと2.0部のユーブチルアクリレートとの共重合体7.0部と上記(Ⅱ成分)共重合体3.0部とからメチルメタクリレート 1.5部、ユーブチルアクリレート 2.5部の(Ⅱ成分)とメチルメタクリレート 28.5部、エチルアクリレート 1.5部の(Ⅲ成分)とからなる比較例(Ⅲ)をそれぞれ調製した。

又、7.5部のメチルメタクリレートと5部のユーブチルアクリレートとの共重合体7.0部(Ⅱ成分)および上記(Ⅱ成分)共重合体3.0部とから、最終生成物がメチルメタクリレート 28.5部、ユーブチルアクリレート 2.5部の(Ⅱ成分)とメチルメタクリレート 28.5部、エチルアクリレート 1.5部の(Ⅲ成分)とからなる比較例(Ⅳ)を調製した。上記において、ラテックス混合物を塩化アルミニウムおよび硫酸を用いて凝縮する際試料(Ⅱ)、(Ⅲ)、(Ⅳ)および比較例(Ⅱ)は極めて容易に

メチルアクリレート 1.5部の(Ⅱ成分)との重合体混合物である。同様にして、6.0部のメチルメタクリレートと4.0部のユーブチルアクリレートとの共重合体7.0部を3.0部の上記(Ⅱ成分)共重合体とラテックス状で混合し、最終生成物がメチルメタクリレート 28.5部とユーブチルアクリレート 2.5部の(Ⅱ成分)とメチルメタクリレート 28.5部、エチルアクリレート 1.5部の(Ⅲ成分)との重合体混合物からなる試料(Ⅱ)を調製した。更に7.0部のメチルメタクリレートと1.0部のユーブチルアクリレートとの共重合体7.0部を3.0部の上記(Ⅱ成分)共重合体と混合し、最終生成物がメチルメタクリレート 28.5部とユーブチルアクリレート 2.5部の(Ⅱ成分)と、メチルメタクリレート 28.5部とエチルアクリレート 1.5部の(Ⅲ成分)との重合体混合物からなる試料(Ⅲ)を調製した。また同様の操作にて、4.0部のメチルメタクリレートと6.0部のユーブチルアクリレートとの共重合体の7.0部と上記(Ⅱ成分)共重合体の3.0部とから最終生成物がメチルメタクリ

レートを凝縮し、乾燥後の硬度も試料(Ⅱ)と同程度で良好であつたが、比較例(Ⅱ)、(Ⅲ)では、混合時の攪拌時のガラス転移温度が常温以下になる為に常温で凝縮しても、凝縮物は凝縮し、フレーク状を呈した為に、乾燥後はクワフシャーにて粉砕してその特性を調べた。

以下係は

表 3 (A)成分と(B)成分との重合体混合物の例

試料番号	重合体混合物の組成				加工性					試験性
	MMA	BMA	MMA	EA	未ゲル化率	熱着色性(%)	値(例)	ゲル化時間(分)	最大粘度(η _{sp} /c)	
(a)	36	14	22.5	1.5	A	>60	5.3	0.3	4.1	A
(b)	42	38	22.5	1.5	A	60	1.3	0.3	4.0	A
(c)	43	9	22.5	1.5	AB	>60	1.3	0.3	4.0	AB
(d)	38	43	22.5	1.5	A	40	26.8	0.4	1	A
(e)	14	54	22.5	1.5	A	35	26.3	0.4	1	A
(f)	44.5	3.5	22.5	1.5	B	>60	6.2	0.3	1	0

A: 良好 B: 不良 AB: 中間

同して最終生成物がメチルメタクリレート9.2部、ユーブチルアクリレート1.8部の(A)成分とメチルメタクリレート9.5部と0.5部のユーエチルヘキシルメタクリレート(B)成分からなる試料(f)を調製した。同様にして、上記(A)成分共重合体の3.5部を4.5部の(B)成分共重合体と混合して最終生成物が、メチルメタクリレート4.9部、ユーブチルアクリレート1.1部の(A)成分とメチルメタクリレート4.5部と、ユーエチルヘキシルメタクリレート2.5部の(B)成分とからなる試料(f)を調製した。試料(f)は実施例1で用いたものと同様である。

又、上記(A)成分共重合体の3.0部を7.0部の(B)成分共重合体とラテックス状で混合し、最終生成物が、メチルメタクリレート2.2部、ユーブチルアクリレート4.8部の(A)成分と、メチルメタクリレート4.5部、ユーエチルヘキシルメタクリレート3.5部の(B)成分とからなる比較例(9)を、更に、3.0部のメチルメタクリレートと1.0部のユーブチルアクリレートとの共重合体

(A)成分中のユーブチルアクリレートの量の多い比較例(6)、(7)に較べると、本発明例(4)、(5)、(f)は曇りが少なく、透明性に優れており、着色性にも優れる他、ゲル化時間も短かく加工性に優れる。又、本発明例(4)、比較例(6)より(A)成分中少なくとも1.0部以上のユーブチルメタクリレート(この場合は最終生成物中のユーブチルメタクリレートが3.5部以上)が未ゲル化物の発生を防ぐために必要である。

実施例 3

実施例1と同様な乳化剤、触媒、反応容器等を用いて、8.0部のメチルメタクリレートと2.0部のユーブチルアクリレートとの共重合体(A)成分1ならびに、7.5部のメチルメタクリレートと2.5部のユーエチルヘキシルメタクリレートとの共重合体(B)成分1とをそれぞれ乳化重合法によつて合成した。この共重合体(A)成分1の3.0部と、1.0部の(B)成分の共重合体とをラテックス状で混合後、3.0部のポリオキシエチレンアルキルエーテルアオスフエートを加え、混

の3.0部を7.0部の上記(B)成分共重合体と混合し、最終生成物がメチルメタクリレート4.8部、ユーブチルアクリレート2.2部の(A)成分とメチルメタクリレート4.5部、ユーエチルヘキシルメタクリレート3.5部の(B)成分とからなる比較例(10)を調製した。又、8.0部のメチルメタクリレートと2.0部のユーブチルアクリレートとの共重合体を精製と塩化アルミニウムを用いて塩析し、その7.0部と上記(B)成分共重合体を別個に塩析した3.0部とをヘンリエルミキサーを用いて粉末状で混合し、最終生成物が、メチルメタクリレート3.5部、ユーブチルアクリレート4.5部の共重合体とメチルメタクリレート2.5部、ユーエチルヘキシルメタクリレート1.5部の共重合体との粉体混合物からなる比較例(11)を調製した。

以上の試料について、実施例1と同様な操作で、塩化ビニル樹脂との混合物の加工性を検討し、結果を表1に示した。

試料 番号	重合体混合割合の範囲		加工特性							
	(a) 成分 + (b) 成分		共重合 性	融解色 性	融 度 (°C)	ソル化時 間 (分)	最大伸 長 (mg/cm)	軟化分 散性		
光沢例	73	18	4.5	0.5	A	> 60	9.0	0.2	4.5	A
	56	18	25.5	1.5	A	> 60	8.2	0.2	4.4	A
	44	11	42.5	3.25	AB	> 60	8.2	0.2	5.3	AB
比較例	28	4	46.3	3.3	O	> 60	7.2	0.3	—	D
	4	34	44.3	3.3	AB	50	31.6	0.5	—	AB
	34	14	21.3	1.3	B	60	13.1	0.4	—	O

一九五五年十二月一日

(B)成分が(A)成分より多くなると未ゲル化物が多くなる(比較例(9))、又、(A)成分中エーテルアクリレートが優位量になると特に粘度が大となり、透明性が損われる(比較例(10))、粉体状で混合した場合は特に未ゲル化物が発生し易くなり透明度、熱着色性もラアックス状での混合物に較べて劣る(比較例(11))、これに対し本発明例は全ての加工特性を満足している。

実施例 1 と同じ反応条件下にて、セザリウム部のメチルメタクリレートと 0.5 部のユーチルアクリレートとを重合させた（側虎分）。次に 70 部のメチルメタクリレートと 30 部のユーチルヘキサルフアクリレートとの混合物を 1 時間にあたり滴下し、更に、4 部のアルキルベンゼンスルホン酸ソーダを加え、攪拌して二液混合物 (2) を得た。

同様に操作にて3.5部のメチルメタクリレートと1.5部のエーブチルアクリレートとを重合後、メチルメタクリレートとの割合、エーブチ

ルヘキシルアクリレートより部との混合物を添加重合させて試料(1)を、又、 α -メチルメタクリレートと β -メチルメタクリレートとを重合後、 α -メチルメタクリレートより部と β -メチルメタクリレートとを重合後、 α -メチルメタクリレートより部との混合物を添加重合させて、試料(2)をそれぞれ合成した。同様な操作にて、 α -メチルメタクリレートと β -メチルメタクリレートとを重合後、 α -メチルメタクリレートより部と β -メチルメタクリレートとを重合後、 α -メチルメタクリレートより部との混合物を添加重合して比較例(12)を、又、 α -メチルメタクリレートと β -メチルメタクリレートとを重合後、 α -メチルメタクリレートより部と β -メチルメタクリレートとを重合後、 α -メチルメタクリレートより部との混合物を添加重合させて比較例(13)を合成した。実施例(1)と同様な操作にて加工性を検討し結果を図4に示した。

[illegible]

試料 番号	二酸重合物の組成		加工特性						
	(1) 成分 MMA 20.4—MMA 39.6	(2) 成分 — (4) 成分 — 10.3	未重合 化率	粘着性 度	硬 度	加工 時間 (分)	最大トル ク (kg/cm)	軟化係 数	
1	9.5	0.8	90	20	A	> 10	8.5	0.3	A
2	28.5	1.5	50	20	A	> 10	9.0	0.3	A
3	62.35	2.25	35	20	A	40	8.6	0.2	A
比較例									
(12)	44.5	3.5	10	20	A	45	22.5	0.4	B
(13)	76	4	0	20	A	30	39.5	0.6	B

81米 2-5-42-1

(A)成分中、メーエチルヘキシルアクリレートが優位量の場合、すなわち、比較例(1)は特に透明性が大きく、耐熱性、耐湿性に劣る。比較例(1)についても同様である。これとは対照的に、メーエチルヘキシルアクリレートが優位量を超えない本発明例は全ての加工特性において比較例に優れている。

実施例 5

実施例2と同様な条件で表5に示すような重合体混合物(D)、(E)、(F)、(G)を合成し、加工特性を測定した結果を表5に示した。いずれも加工特性は良好であった。

表5

	重合体混合物の組成										加工特性		
	(A)成分						(D)成分				透明度	粘度(ポア)	最大延伸率(%)
	MEA	MA	AA	BA	EA	BUA	MEA	MA	AA	BA			
透明度	50	50	20	20	0	0	25.5	1.5	1.5	1.5	1	1.3	0.3
(1)	50	50	20	20	0	0	25.5	1.5	1.5	1.5	1	1.3	0.3
(2)	50	50	20	20	0	0	25.5	1.5	1.5	1.5	1	1.3	0.3
(3)	50	50	20	20	0	0	25.5	1.5	1.5	1.5	1	1.3	0.3
(4)	50	50	20	20	0	0	25.5	1.5	1.5	1.5	1	1.3	0.3

1-4,6,8,10,12-エチルヘキシルアクリレート 50%
2-エチルヘキシルアクリレート 50%
1-4,6,8,10,12-エチルヘキシルアクリレート 20%
2-エチルヘキシルアクリレート 20%

実施例 6

実施例1と同様な条件にて表6に示すような二重重合体(H)、(I)、(J)、(K)を合成し、加工特性を測定した結果を表6に示した。いずれも加工特性は良好であった。

以下表6

表6

	二重重合体の組成										加工特性		
	(A)成分					(B)成分					透明度	粘度(ポア)	最大延伸率(%)
	MEA	MA	AA	BA	EA	MEA	MA	AA	BA	EA			
透明度	50	50	20	20	0	25.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1	1.3	0.3
(1)	50	50	20	20	0	25.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1	1.3	0.3
(2)	50	50	20	20	0	25.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1	1.3	0.3
(3)	50	50	20	20	0	25.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1	1.3	0.3
(4)	50	50	20	20	0	25.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1	1.3	0.3

が固着になつた。即ち、試料(v)を混合することにより長時間、高速度にて安定な運転が可能である。

4) 塩化ビニル樹脂(平均重合度1200) 100部、鉛系安定剤2.2部、ブチルステアレート0.7部、ステアリン酸0.3部および市販の耐侯性蓄電性改質材10部と共に試料(v)を1部混合し、400g押出機にて中空パイプを成形したところ、表面つやの良、ゲル化の進んだパイプが長時間に渡つて成形できた。試料(v)を含むものはフローマークの多い光沢のないパイプを与えた。

5) 実施例1に示した軟質配合にて試料(v)を7部含むロールシートを同様な条件で作成後、2mm厚に加圧プレスし、ダンベル試片となして80℃にて引張り試験をおこなつたところ強度、伸度共に試料(v)を含むものが大であつた。

特許出願人 三陽レイヨン株式会社

代理人 弁護士 吉 沢 敏 夫

7 前記以外の発明者

広島県大竹市黒川3丁目2-6 中浜アパート 8-1-24
藤 田 正 弘

広島県大竹市黒川3丁目2-6 中浜アパート 8-1-24
長谷川 肇

広島県大竹市黒川3丁目1-2-401 中浜アパート
藤 田 正 弘

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.